

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 02/071518 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 8/00,
C08J 5/00, C08G 73/00, C08L 79/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02216

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. März 2002 (01.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 09 829.4 1. März 2001 (01.03.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926
Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UENSAL, Oemer
[TR/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE). KIEFER,
Joachim [DE/DE]; Goethestrasse 34a, 65510 Idstein

(DE). BAURMEISTER, Jochen [DE/DE]; Wiesenred-
der 15a, 24340 Eckernförde (DE). PAWLIK, Jürgen
[DE/DE]; Geierskopfweg 18, 65931 Frankfurt (DE).
KRAUS, Werner [DE/DE]; Königsberger Strasse 12,
65527 Niedernhausen (DE). JORDT, Frauke [DE/DE];
Hauptstrasse 67, 65817 Eppstein (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, JP, KR,
MX, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

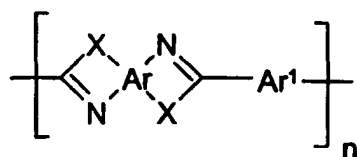
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

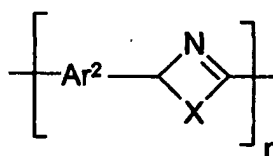
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMER MEMBRANE, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

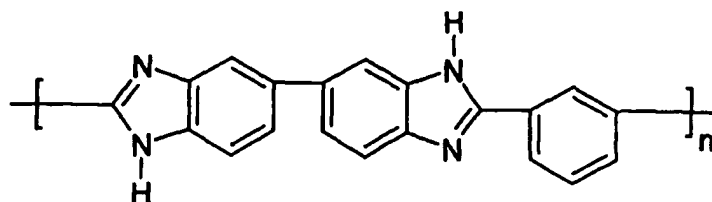
(54) Bezeichnung: POLYMERMEMBRAN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG



(I)



(II)



(III)

(57) Abstract: The invention relates to a polyazole based acid-doped polymer membrane, a method for the production and the use thereof. The inventive acid-doped polymer membrane can be used in a variety of ways on account of the excellent mechanical properties thereof and is especially suitable for use as a polymer-electrolyte-membrane (PEM) in PEM-fuel cells.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine mit Säure dotierte Polymermembran auf Basis von Polyazolen, ein Verfahren zur Herstellung derselben sowie ihre Verwendung. Die erfindungsgemäße mit Säure dotierte Polymermembran kann aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden und eignet sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen.

WO 02/071518 A1

AP5

Beschreibung

Polymermembran, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine mit Säure dotierte Polymermembran auf Basis von Polyazolen, ein Verfahren zur Herstellung derselben sowie ihre Verwendung.

Die erfindungsgemäße mit Säure dotierte Polymermembran kann aufgrund ihrer hervorragenden chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden und eignet sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen.

Mit Säure dotierte Polyazol-Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind bereits bekannt. Die basischen Polyazol-Membranen werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und wirken als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können

verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbeladung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

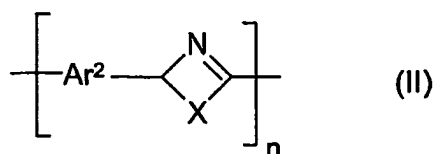
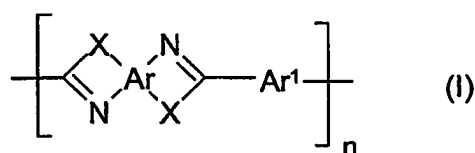
Die bislang bekannten mit Säure dotierte Polymermembran auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobil- und Stationärbereich, sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern. Darüber hinaus haben die bislang bekannten Polymermembranen einen hohen Gehalt an Dimethylacetamid (DMAc), der mittels bekannter Trocknungsmethoden nicht vollständig entfernt werden kann.

So zeigen die bislang bekannten Polymermembran auf Basis von Polyazolen nach ihrer Dotierung mit Säure noch - für den obigen Einsatzzweck – unzureichende

- A) Gießen einer Folie unter Verwendung einer Lösung von Polymeren auf Basis von Polyazolen in einem polaren, aprotischen organischen Lösungsmittel
- B) Trocknung der in Schritt A) gebildeten Folie bis sie selbsttragend ist
- C) Behandlung der gemäß Schritt B) erhaltenen Folie mit einer Behandlungs-Flüssigkeit bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und Siedetemperatur der Behandlungs-Flüssigkeit
- D) Trocknung und/oder Abtupfen der gemäß Schritt C) behandelten Folie zum Entfernen der Behandlungs-Flüssigkeit aus Schritt C),
- E) Dotierung der gemäß Schritt D) behandelten Folie mit einem Dotierungsmittel.

Herstellung von Polymer-Lösungen auf Basis von Polyazolen ist im Stand der Technik eingehend beschrieben. So beschreibt EP-A-0816415 ein Verfahren zum Lösen von Polymeren auf Basis von Polyazolen unter Verwendung von N,N-Dimethylacetamid als polares, aprotisches Lösungsmittel bei Temperaturen oberhalb 260°C. Ein wesentlich schonenderes Verfahren zur Herstellung von Lösungen auf Basis von Polyazolen ist in der deutschen Patentanmeldung 10052237.8 offenbart.

Als Polymere auf Basis von Polyazolen werden Polymere enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)



worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Anthracen und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar¹ beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar¹ ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Sofern im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Form (I) eingesetzt werden, sollen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sein.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in

ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält, die sich voneinander unterscheiden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polvazol, das nur Einheiten

beträgt zwischen 10 Sekunden und 24 Stunden. Die gemäß Schritt B) getrocknete Folie ist anschließend selbsttragend und kann weiterverarbeitet werden. Die Trocknung erfolgt mittels in der Folienindustrie üblichen Trocknungsverfahren.

Mit Hilfe der in Schritt B) durchgeführten Trocknung wird das polare, aprotische organische Lösungsmittel weitestgehend entfernt. So beträgt der Restgehalt an polarem, aprotischen organischen Lösungsmittel üblicherweise zwischen 10 - 23%. Eine weitere Absenkung des Rest-Lösemittelgehaltes auf unter 2 Gew.-% läßt sich durch eine Erhöhung der Trocknungstemperatur und Trocknungsdauer erzielen, wobei jedoch die nachfolgende Dotierung der Folie, beispielsweise mit Phosphorsäure, deutlich verzögert wird. Somit ist ein Gehalt von Restlösemittel von 5-15% zur Reduktion der Dotierungszeit sinnvoll.

Die Folie wird anschließend gemäß Schritt C) mit einer Folie mittels einer Behandlung

Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Anstelle der Trocknung kann in die Membran in Schritt D) auch abgetupft und somit von überschüssiger Behandlungs-Flüssigkeit befreit werden. Die Reihenfolge ist unkritisch.

Gemäß Schritt E) wird die Dotierung der gemäß Schritt C) oder D) erhaltenen Folie durchgeführt. Hierzu wird die Folie mit einem Dotierungsmittel benetzt oder in diesem eingelegt. Als Dotierungsmittel für die erfindungsgemäßen Polymermembranen werden Säuren vorzugsweise alle bekannten Lewis- und Brønsted-Säuren, insbesondere anorganische Lewis- und Brønsted-Säuren eingesetzt.

Neben diesen vorstehend genannten Säure ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren. Dabei bezeichnen im Sinne der vorliegenden Erfindung Heteropolysäuren anorganische Polysäuren mit mindestens zwei verschiedenen Zentralatomen, die aus jeweils schwachen, mehrbasischen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (vorzugsweise Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (vorzugsweise As, I, P, Se, Si, Te) als partielle gemischte Anhydride entstehen. Zu ihnen gehören unter anderen die 12-Molybdatophosphorsäure und die 12-Wolframatophosphorsäure.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure und Phosphorsäure. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure (H_3PO_4).

Die erfindungsgemäßen Polymermembranen sind dotiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen dotierte Polymermembranen solche Polymermembranen, die aufgrund der Gegenwart von Dotierungsmitteln eine erhöhte Protonenleitfähigkeit im Vergleich mit den nicht dotierten Polymermembranen zeigen.

Verfahren zur Herstellung von dotierten Polymermembran sind bekannt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden sie erhalten, indem man eine Folie des betreffenden Polymeren über eine geeignete Zeit, vorzugsweise 5 Minuten - 96 Stunden, besonders bevorzugt 1 - 72 Stunden, bei

Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C und gegebenenfalls erhöhtem Druck mit konzentrierter Säure, vorzugsweise mit hochkonzentrierter Phosphorsäure benetzt.

Über den Dotierungsgrad kann die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran beeinflusst werden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Dotierungsmittel solange zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist. Erfindungsgemäß wird der Dotierungsgrad angegeben als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Dotierungsgrad zwischen 3 und 15, insbesondere zwischen 6 und 12, bevorzugt.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere besitzen sie sehr gute mechanische Eigenschaften und zeigen im Vergleich mit unbehandelten Membranen bessere Leistung.

Die erfindungsgemäßen Polymermembranen zeigen eine gegenüber unbehandelten Membranen verbesserte Protonenleitfähigkeit.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten ist auch Bestandteil der Beschreibung.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiel eingehender erläutert, ohne daß die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Beispiele:

Unbehandelter Film:

Die Filme wurden unbehandelt in 85 %-ige H_3PO_4 96 h lang eingelegt. Aus dem Film werden vor der Dotierung mit H_3PO_4 der H_2O - und Restlösemittelgehalt mit Karl Fischer (KF)-Titration bestimmt. Mittels einer Mettler-Toledo Apparatur wird per KF-Titration der Wassergehalt in der Folie wie folgt direkt bestimmt. Die Probe, die sich in einem geschlossenen Probengläschen befindet wird auf 250°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur getrocknet. Das so freigesetzte Gas wird direkt in ein geschlossenes Titrationsgefäß geleitet und mit Karl-Fischer [KF] Reagens analysiert. Neben der Bestimmung des Wassergehaltes wird durch gravimetrische Bestimmung des Gewichtes vor und nach dem Trocknen der Restlösemittelgehalt bestimmt.

Waschen mit H_2O und anschließend thermisches Trocknen:

Die Filme wurden in kochendem Wasser 1h lang ausgekocht. Dann wurde das Wasserbad gewechselt und eine weitere Stunde gekocht. Anschließend wurden die Filme mit frischem Wasser gespült und schließlich 3h lang bei 160°C getrocknet. H_2O - und Restlösemittelgehalt wurden aus dem behandelten Film mit KF-Titration bestimmt. Die Membrane wurden durch 96 h lange Dotierung der Filme in 85 %-ige H_3PO_4 erhalten.

Waschen mit H_2O :

Die Filme wurden in kochendem Wasser 1h lang ausgekocht. Dann wird das Wasserbad gewechselt und eine weitere Stunde gekocht und anschließend wurden die Filme mit einem Tuch abgetupft und feucht weiter verwendet. Aus dem Film wurden H_2O - und Restlösemittelgehalt mit KF-Titration bestimmt. Die Membrane wurden in 85 %-ige H_3PO_4 96 h lang dotiert.

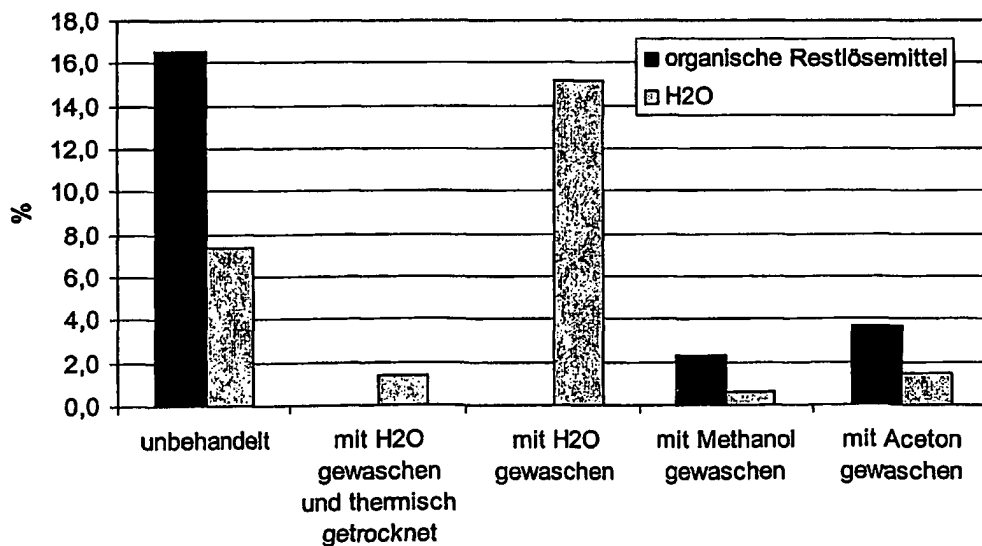
Waschen mit Methanol:

Die Filme wurden in Methanol vorgelegt und 2h lang (ab dem Kochen des Methanols) im Rückfluß gekocht. Die Filme wurden herausgeholt und zuerst 1 Minute lang an der Luft dann bei 100°C unter Vakuum im Trockenschrank 2h lang getrocknet. Aus dem Film wurden H₂O- und organische Restlösemittel-Gehalt mit KF-Titration bestimmt. Die Membrane wurden in 85 %-ige H₃PO₄ 96 h lang dotiert.

Waschen mit Aceton:

Die Filme wurden in Aceton vorgelegt und 2h lang (ab dem Kochen des Acetons) im Rückfluß gekocht. Dann wurden die Filme zuerst 1 Minute lang an der Luft bei RT anschließend bei 100°C unter Vakuum im Trockenschrank 2h lang getrocknet. Aus dem Film wurden H₂O- und Restlösemittelgehalt mit KF-Titration bestimmt. Die Membrane wurden in 85 %-ige H₃PO₄ 96 h lang dotiert.

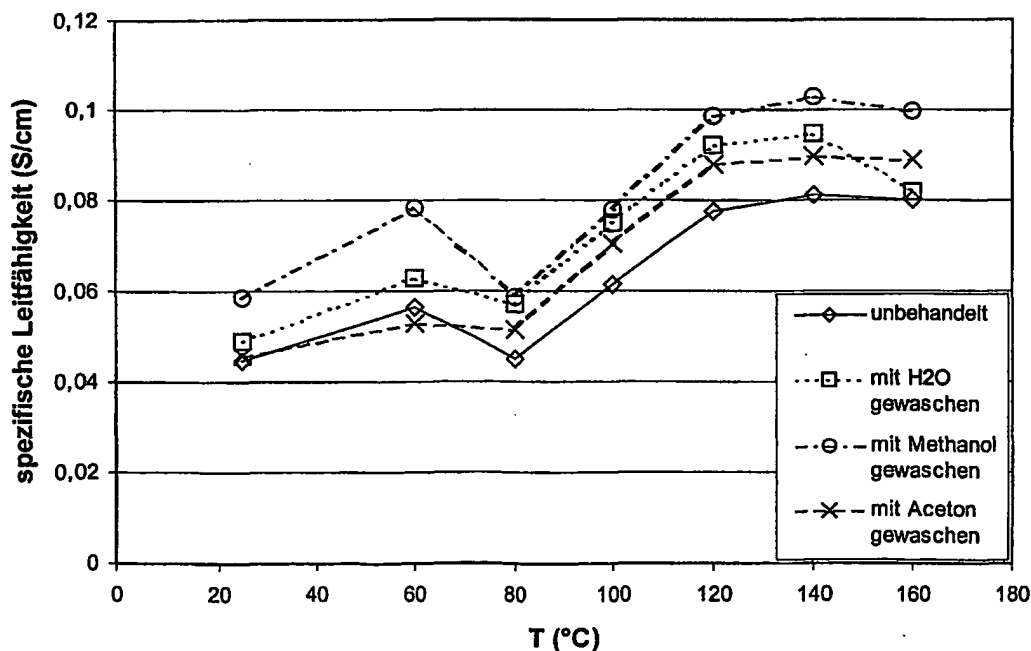
Figur 1 zeigt das Ergebnis der KF-Titration. Durch Waschen mit Wasser entfernt man vollständig das organische Restlösemittel. Mit Aceton bzw. mit Methanol reduziert man den organischen Restlösemittelgehalt von 16,6% auf 3,7 bzw. 2,3 %.



Figur 1: KF-Titrationsergebnisse vom unbehandelten und behandelten
FilmenPatentansprüche

Figur 2 zeigt bereits bei Raumtemperatur eine um 10 % verbesserte Protonenleitfähigkeit, welcher bei erhöhter Temperatur erhalten bzw. weiter verbessert ist.

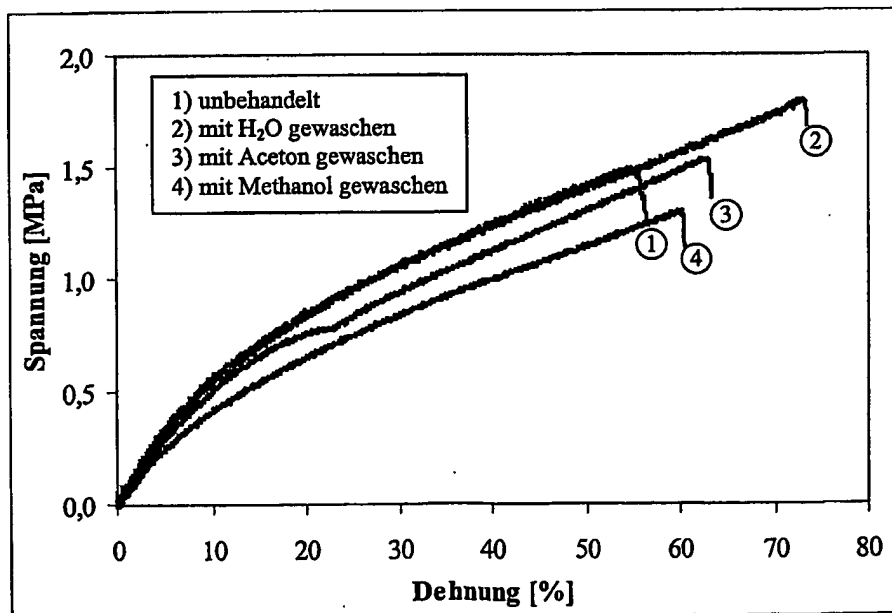
Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines Ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.



Figur 2: Protonenleitfähigkeit der unbehandelten und behandelten Membranen zwischen 25-160 °C.

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften werden uniaxiale Zugversuche an streifenförmigen Zugproben durchgeführt. Dazu wird eine Zwick-Testmaschine ausgerüstet mit einer 100 N Kraftmessdose und einem beheizbaren Ofen verwendet. Die Einspannlänge zwischen den Klemmböcken beträgt 10 cm und die Abzugsgeschwindigkeit ist auf 50 mm/min festgesetzt. Die Deformation wird direkt über den Traversenweg bestimmt. Die Zugversuche an phosphorsäuredotierten Membranen werden bei 100°C durchgeführt. Zur automatischen Berechnung der Spannung wird der Probenquerschnitt jeder Probe vor Versuchsbeginn bestimmt und eingegeben. Zur Bestimmung eines Mittelwertes von E-Modul, Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Bruchenergie (Zähigkeit) werden von jeder Membran mindestens 5 Messungen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Zugversuche mit den erfindungsgemäßen Polymerelementen gegenüber unbehandelten Membranen sind in Figur 3 exemplarisch aufgezeigt. Daraus ist ersichtlich, dass eine mit Wasser gewaschene Membran die höchste Bruchdehnung und höchste Bruchspannung aufweist.



Figur 3: Ergebnisse uniaxialer Zugversuche mit behandelten und unbehandelten Membranen

Eine unbehandelte Membran zeigt eine Reissdehnung von 55% während eine erfindungsgemäße Membran eine Bruchdehnung im Bereich von 58% bis zu 75% aufweist.

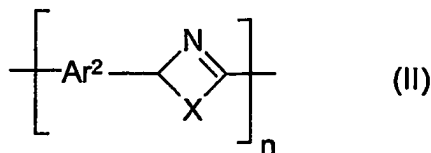
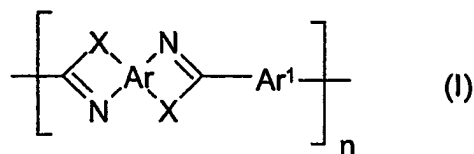
Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Ergebnisse der Zugversuche von Membranen nach unterschiedlichen Waschprozeduren im Vergleich mit einer unbehandelten Membran.

| Waschmethode | E [MPa] | Fehler E [MPa] | Zugfestigkeit [MPa] | Fehler Zugfestigkeit [MPa] | Bruchdehnung [%] | Fehler Bruch- dehnung [%] | Bruchenergie [kJ/m ²] | Fehler Bruchenergie [kJ/m ²] |
|---------------------------|------------|-------------------|------------------------|----------------------------------|---------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--|
| Unbehandelt | 4,7 | 0,7 | 1,5 | 0,13 | 55 | 5 | 54 | 5 |
| Mit Wasser gewaschen | 5 | 0,55 | 1,7 | 0,25 | 71 | 11 | 74,5 | 18 |
| Mit Aceton gewaschen | 5,45 | 0,4 | 1,55 | 0,14 | 64,7 | 6 | 63 | 8,8 |
| Mit Methanol gewaschen | 5,3 | 0,5 | 1,36 | 0,22 | 61,2 | 13 | 54 | 18,6 |

Patentansprüche

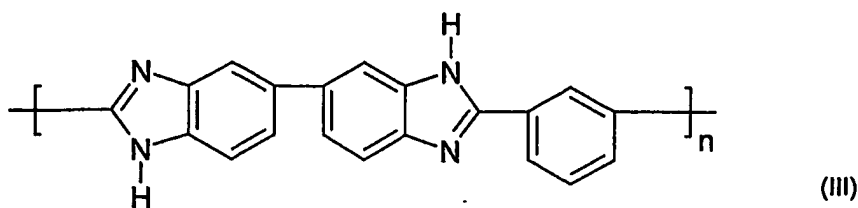
1. Dotierte Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Gießen einer Folie unter Verwendung einer Lösung von Polymeren auf Basis von Polyazolen in einem polaren, aprotischen organischen Lösungsmittel
 - B) Trocknung der in Schritt A) gebildeten Folie bis sie selbsttragend ist
 - C) Behandlung der gemäß Schritt B) erhaltenen Folie mit einer Behandlungs-Flüssigkeit bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und Siedetemperatur der Behandlungs-Flüssigkeit
 - D) Trocknung und/oder Abtupfen der gemäß Schritt C) behandelten Folie zum Entfernen der Behandlungs-Flüssigkeit aus Schritt C),
 - E) Dotierung der gemäß Schritt D) behandelten Folie mit einem Dotierungsmittel.
2. Polymermembran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie protonenleitend ist.
3. Polymermembran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer auf Basis von Polyazolen wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)



worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, enthält.
4. Polymermembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer ist, daß mindestens zwei Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält, die sich voneinander unterscheiden.
5. Polymermembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyazol nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.
6. Polymermembran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyazol ein Polymer enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel (III)



wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, ist.

7. Polymermembran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Dotierungsgrad zwischen 3 und 15 Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers beträgt.

8. Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine Polymermembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 und mindestens eine Elektrode aufweist.
9. Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle die mindestens eine Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 8 aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/02216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M8/00 C08J5/00 C08G73/00 C08L79/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01M C08J C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | WO 00 39202 A (AXIVA GMBH ;YAMAMOTO TETSU (JP)) 6 July 2000 (2000-07-06) page 1, line 10 -page 8, line 23; claims 1-7; examples 1-3 --- | 1-9 |
| Y | US 5 403 675 A (RIKUKAWA MASAHIRO ET AL) 4 April 1995 (1995-04-04) examples 4,5 --- | 1-9 |
| Y | EP 0 354 040 A (HOECHST CELANESE CORP) 7 February 1990 (1990-02-07) page 1, line 14 -page 5, line 47 page 6, line 64 -page 8, line 27; example 1 --- -/-- | 1-9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 July 2002

Date of mailing of the international search report

23/07/2002

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3015

Authorized officer

Kiebooms, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/02216

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | US 6 187 231 B1 (SANSONE MICHAEL J ET AL) 13 February 2001 (2001-02-13) column 1, line 15 -column 5, line 16; claims 1-22; example 1 ----- | 1-9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/02216

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|---|--|
| WO 0039202 | A | 06-07-2000 | JP 2000195528 A BR 9916818 A CN 1330677 T WO 0039202 A1 EP 1144485 A1 | 14-07-2000 16-10-2001 09-01-2002 06-07-2000 17-10-2001 |
| US 5403675 | A | 04-04-1995 | WO 9424717 A1 | 27-10-1994 |
| EP 0354040 | A | 07-02-1990 | US 4842740 A DK 383289 A EP 0354040 A2 JP 2107320 A | 27-06-1989 06-02-1990 07-02-1990 19-04-1990 |
| US 6187231 | B1 | 13-02-2001 | AT 215107 T AU 4893997 A BR 9712247 A DE 69711441 D1 EP 0954544 A1 JP 2001517254 T TW 402616 B WO 9814505 A1 | 15-04-2002 24-04-1998 24-08-1999 02-05-2002 10-11-1999 02-10-2001 21-08-2000 09-04-1998 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02216

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M8/00 C08J5/00 C08G73/00 C08L79/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M C08J C08G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | WO 00 39202 A (AXIVA GMBH ; YAMAMOTO TETSU (JP)) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Seite 1, Zeile 10 -Seite 8, Zeile 23; Ansprüche 1-7; Beispiele 1-3 --- | 1-9 |
| Y | US 5 403 675 A (RIKUKAWA MASAHIRO ET AL) 4. April 1995 (1995-04-04) Beispiele 4,5 --- | 1-9 |
| Y | EP 0 354 040 A (HOECHST CELANESE CORP) 7. Februar 1990 (1990-02-07) Seite 1, Zeile 14 -Seite 5, Zeile 47 Seite 6, Zeile 64 -Seite 8, Zeile 27; Beispiel 1 --- -/- | 1-9 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Juli 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/07/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Kiebooms, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02216

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y | <p>US 6 187 231 B1 (SANSONE MICHAEL J ET AL) 13. Februar 2001 (2001-02-13) Spalte 1, Zeile 15 -Spalte 5, Zeile 16; Ansprüche 1-22; Beispiel 1 -----</p> | 1-9 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02216

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 0039202 | A | 06-07-2000 | JP 2000195528 A | 14-07-2000 |
| | | | BR 9916818 A | 16-10-2001 |
| | | | CN 1330677 T | 09-01-2002 |
| | | | WO 0039202 A1 | 06-07-2000 |
| | | | EP 1144485 A1 | 17-10-2001 |
| US 5403675 | A | 04-04-1995 | WO 9424717 A1 | 27-10-1994 |
| EP 0354040 | A | 07-02-1990 | US 4842740 A | 27-06-1989 |
| | | | DK 383289 A | 06-02-1990 |
| | | | EP 0354040 A2 | 07-02-1990 |
| | | | JP 2107320 A | 19-04-1990 |
| US 6187231 | B1 | 13-02-2001 | AT 215107 T | 15-04-2002 |
| | | | AU 4893997 A | 24-04-1998 |
| | | | BR 9712247 A | 24-08-1999 |
| | | | DE 69711441 D1 | 02-05-2002 |
| | | | EP 0954544 A1 | 10-11-1999 |
| | | | JP 2001517254 T | 02-10-2001 |
| | | | TW 402616 B | 21-08-2000 |
| | | | WO 9814505 A1 | 09-04-1998 |